

## 明細書

## 積層体及びそれを用いた空気入りタイヤ

## 技術分野

本発明は空気透過防止層／接着剤（又は粘接着剤、以下同じ）層の積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関し、更に詳しくは加硫ゴムなどに対する接着性に優れ、作業性に優れかつ空気入りタイヤの軽量化に好適な空気透過防止層／接着剤層の積層体及びそれを用いた空気入りタイヤに関する。

## 背景技術

空気入りタイヤの空気透過防止層に熱可塑性エラストマーを用いる技術が知られているが（例えば、日本特許第2999188号公報参照）、例えばこの熱可塑性エラストマーを、接着剤層と共に2層で円筒状に押出す際に、外側に配置された接着剤層のタックがありすぎると、成型時に巻き取りロールなどに貼りついて作業性を著しく低下させ、かつ巻き取る際に離型紙やマイラーなどを円筒材の間に挿入しなければならず、コストや搬送重量の点で問題である。また接着剤層のタックが少なすぎるとタイヤ成型の際、空気透過防止層がタイヤカーカスから剥がれ落ちてしまい、成型不可能になるという問題があった。更に、接着剤組成物中の架橋剤の量が多すぎると、高温における熱可塑性エラストマー組成物との共押出し過程で焼けてしまう問題がある。なお日本国特開平11-240108号公報には熱可塑性樹脂／ゴムからなる積層体が提案されているが、本発明とはその目的及び構成が異なる技術を指向している。

## 発明の開示

従って、本発明の目的は前述の従来の空気透過防止層／接着剤層の積層体の問題点を解決して、空気入りタイヤの製造作業性を改良し、かつ例えばタイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与する空気透過防止層／接着剤層の積層体を提供することにある。

本発明に従えば、(I) 熱可塑性樹脂の連続相に、ゴム組成物を分散相として分散させてなる熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、(II)(i) オキシラン酸素濃度が1～3重量%になるようにエポキシ変性されたスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を50重量部以上含む熱可塑性エラストマー合計100重量部、(ii) 重量平均分子量M<sub>w</sub>が1000以下で、軟化点が60～120℃のテルペン樹脂(A)及び芳香族変性テルペン樹脂(B)を、(A)：(B)=100：0～50：50(重量比)の割合で合計30～200重量部、(iii) 内部離型剤0.1～3重量部並びに(iv) 1分半減期温度が160℃以上である有機過酸化物0.1～2重量部を含み、自着タックが5N未満で、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが5N以上である接着剤組成物から構成される、厚さ100μm以下の接着剤組成物層を配置した空気透過防止層／接着剤層の積層体並びにそれを用いた空気入りタイヤが提供される。

## 図面の簡単な説明

図1は本明細書の実施例及び比較例において接着剤組成物の評価試験に用いたインフレーション成型装置を示す概略図である。

## 発明を実施するための最良の形態

本発明によれば、ポリマーの自着タック（接着剤同士の粘着力）及び金属、加硫ゴムに対するタック（粘着力）を低く抑えて作業性を改良し、タイヤ成型の際には未加硫ゴムに対する十分なタックを示し、かつ200°C以上の温度で熱可塑性エラストマーと共に押出しても焼けることのない接着剤組成物と熱可塑性エラストマー空気透過防止層との積層体を好適に得ることができる。この積層体を用いることにより、接着性に優れ、他の性質に影響を及ぼすことなく、軽量な空気入りタイヤを得ることができる。

本明細書中及び添付した「請求の範囲」中において使用する単数形（a, an, the）は、文脈からそうでないことが明白な場合を除いては複数の対象を含むものと理解されたい。

本発明によれば、熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、自着タックが5N未満、好ましくは1～4Nで、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが5N以上、好ましくは7～20Nである、厚さ100μm以下、好ましくは5～70μmの接着剤組成物層を配置して空気透過防止層／接着剤層の積層体とする。

本発明において使用する熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層は公知のものであり、例えば日本国特開2002-80644号公報などに記載されているものを使用することができる。

本発明において使用する接着剤組成物は、(i) オキシラン酸素濃度が1～3重量%、好ましくは1.2～2.8重量%になるよう、エポキシ変性されたステレン-ブタジエン系ブロック共重合体（E S B S）を少なくとも50重量部以上、好ましくは60～100重量部含む熱可塑性エラストマー合計100重量部、(ii) 重量平均分子量M<sub>w</sub>が1000以下、好ましくは500～900で、軟化

点が60～120℃、好ましくは80～110℃のテルペン樹脂（A）及び重量平均分子量M<sub>w</sub>が1000以下、好ましくは500～900で、軟化点が60～120℃、好ましくは80～110℃の芳香族変性テルペン樹脂（B）を、重量比で（A）：（B）=100：0～50：50、好ましくは100：0～70：30の割合で合計30～200重量部、好ましくは40～120重量部、（iii）内部離型剤0.1～3重量部、好ましくは0.2～2重量部並びに（iv）1分半減期温度が160℃以上、好ましくは165～190℃である有機過酸化物0.1～2重量部、好ましくは0.3～1重量部を含む。

本発明の接着剤組成物において使用する熱可塑性エラストマーは、前述の通り、特定のオキシラン酸素濃度を有するエポキシ変性されたスチレンーブタジエン系ブロック共重合体（E S B S）を含まなければならない。このようなエポキシ化は、例えばスチレンーブタジエン系ブロック共重合体（S B S）を過酸類やハイドロペーオキサイド類を用いてエポキシ化することで得ることができる。過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがあげられる。またハイドロペーオキサイド類としては過酸化水素、t-ブチルハイドロペーオキサイド、クメンペーオキサイドなどがあげられる。得られたエポキシ化S B S共重合体（E S B S）のオキシラン酸素濃度が低過ぎると空気透過防止層との接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくなく、逆に高すぎるとタイヤゴムとの接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。また熱可塑性エラストマー中のE S B S共重合体含量が少な過ぎると空気透過防止層との接着性が悪くなるおそれがあるので好ましくない。

本発明に従った接着剤組成物の基材ポリマーである熱可塑性エラストマーとしては前記エポキシ変性S B S共重合体以外に、各種S

B S 共重合体、各種スチレンーイソプレンブロック (S I S) 共重合体及びそれらの部分水素添加物などを用いることができる。

本発明に従った接着剤組成物には、特定のテルペン樹脂 (A) 又はテルペン樹脂 (A) 及び芳香族変性テルペン樹脂 (B) の混合物を配合する。

ここでテルペンとは、イソプレン単位を持つ一連の化合物の総称で、テルペン樹脂は、松ヤニや柑橘類の皮から取れる油 ( $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、ジペンテン (リモネン) など) を主原料として単独重合又は共重合したものである。これらモノマーの比率と分子量 (重合度) 及び分子量分布でポリマーとの相溶性と軟化点が変わる。本発明において使用されるテルペン樹脂 (A) は、接着性付与の観点から  $\beta$ -ピネン及びジペンテンの共重合体又はジペンテンの単独重合体が好ましく、ジペンテンの単独重合体がさらに好ましい。

芳香族変性テルペン樹脂 (B) は、前記テルペン樹脂 (A) をフェノール、アルキルフェノールなどと共に縮合させて製造することができ、市販品も使用することができる。芳香族変性テルペン樹脂 (B) の芳香族変性量には特に限定はないが、好ましくはテルペン樹脂の重量に対し 1 ~ 20 重量% 程度である。

本発明におけるテルペン系樹脂 (A) / 芳香族変性テルペン樹脂 (B) の割合は、作業環境 (温度、湿度など) 及びタイヤ部材のタックの程度によって変量でき、テルペン樹脂の割合が多いと自着タック及び、金属、加硫ゴムに対するタックが低下して作業性が向上し、逆に芳香族変性テルペン樹脂の割合が多いと未加硫のタイヤ部材とのタックが向上する。かかる観点から (A) : (B) (重量比) = 100 : 0 ~ 50 : 50、好ましくは 100 : 0 ~ 70 : 30 とすれば両者の良いバランスが取れることを見出した。また接着剤層の厚さが 100  $\mu$ m を超えると重量が増加し、かつ耐久性が悪化

する傾向にあるので好ましくない。

本発明に従った接着剤組成物には、タックをさらに調整するために熱可塑性エラストマー合計 100 重量部に対し、内部離型剤を 0.1 ~ 3 重量部、好ましくは 0.1 ~ 1 重量部配合する。内部離型剤としては例えば一般的に用いられているステアリン酸やオレイン酸及びこれらの金属塩などが使用できる。このように内部離型剤を配合することで特に自着のタックを下げることができ、気温変化などに対応してタックを調整する際に適宜配合量を増減することで最適なタックの状態を保つことが可能となる。

本発明においては、架橋剤として、架橋剤は 1 分半減温度が 160 °C 以上、好ましくは 165 ~ 190 °C の有機過酸化物を 0.1 ~ 2 重量部、好ましくは 0.3 ~ 1 重量部配合して架橋する。そのような有機過酸化物としては、具体的には、例えばジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 3-ビス (*t*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリアン酸-*n*-ブチルエステルなどを用いることができる。

本発明によれば、前記接着剤組成物を、熱可塑性エラストマー組成物とジエン系ゴムとの間に配置した積層体の形で空気入りタイヤに用いることができる。

前記熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした熱可塑性エラストマー組成物の空気透過防止層を内側、前記接着剤組成物を外側にして円筒状に一体成型した、タイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与する空気透過防止層／接着剤の積層

体が提供される。

ジエン系ゴムとしてはタイヤ用として使用することができる任意のジエン系ゴム、例えば天然ゴム（N R）、ポリイソプレンゴム（I R）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（S B R）、各種ポリブタジエンゴム（B R）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム（N B R）、更にはエチレン-プロピレン-ジエン共重合体（E P D M）、（ハロゲン化）ブチルゴムなどをあげることができ、これらは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

本発明に従った積層体の熱可塑性エラストマーの樹脂成分としては、例えばポリアミド系樹脂（例えばナイロン6（N 6）、ナイロン66（N 66）、ナイロン11（N 11）、ナイロン12（N 12）、ナイロン610（N 610）、ナイロン612（N 612）など）、ポリエステル系樹脂（例えばポリブチレンテレフタレート（P B T）、ポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレンイソフタレート（P E I）など）、ポリニトリル系樹脂（例えばポリアクリロニトリル（P A N）、ポリメタアクリロニトリルなど）、ポリメタアクリレート系樹脂（例えばポリメタアクリル酸メチル（P M M A）、ポリメタアクリル酸エチルなど）、ポリビニル系樹脂（例えば酢酸ビニル、ポリビニルアルコール（P V A）、ポリ塩化ビニリデン（P D V C）、ポリ塩化ビニル（P V C）など）、セルロース系樹脂（例えば酢酸セルロース、酢酸酪酸セルロース）、フッ素系樹脂（例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリフッ化ビニル（P V F）など）、イミド系樹脂（例えば芳香族ポリイミド（P I））などを挙げることができる。

本発明に従った積層体に用いる熱可塑性エラストマーは前記熱可塑性樹脂とエラストマーとをブレンドすることによって得られ、そ

のようなエラストマーとしては、例えばジエン系ゴム及びその水添物（例えば、N R、I R、S B R、B R、N B Rなど）、オレフィン系ゴム（例えば、エチレンプロピレンゴム（E P D M、E P M）、I I Rなど）、アクリルゴム（A C M）、含ハロゲンゴム（例えば、B r - I I R、C 1 - I I R、イソブチレンパラメチルスチレン共重合体の臭素化物（B r - I P M S）など）、シリコンゴム（例えば、メチルビニルシリコンゴム、ジメチルシリコンゴムなど）、含イオウゴム（例えば、ポリスルフィドゴム）、フッ素ゴム（例えば、ビニリデンフルオライド系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム）、熱可塑性エラストマー（例えば、ステレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、エステル系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー）などを挙げることができ、これらは単独で又は任意の2種以上のブレンドとして用いることができる。

前記エラストマー成分は熱可塑性樹脂との混合の際、動的加硫することもできる。ここで動的加硫とは、熱可塑性樹脂とエラストマー成分と架橋剤を、例えば2軸混練機等に投入し、溶融混練を行ないながらエラストマー成分を加硫させることをいう。動的加硫する場合の加硫剤、加硫助剤、加硫条件（温度、時間）等は、添加するエラストマー成分の組成に応じて適宜決定すればよく、特に限定されるものではない。加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤（架橋剤）を用いることができる。具体的には、イオン系加硫剤としては粉末イオウ、沈降イオウ等を、例えば0.5～4 phr〔ゴム成分（ポリマー）100重量部当たりの重量部〕程度用いることができる。

また、有機過酸化物系の加硫剤としては、具体的には、例えばジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジ

メチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、4, 4-ジ-t-ブチルパーオキシバレリアン酸-n-ブチルエステルなどがあげられる。チオウレア系加硫促進剤としては、エチレンチオウレア、ジエチルチオウレア等を挙げることができる。

また、前記エラストマー成分には、一般的なゴム用配合剤を併せて用いることができ、例えば亜鉛華、ステアリン酸やオレイン酸及びこれらの金属塩等が使用できる。熱可塑性エラストマー組成物の製造方法は、予め熱可塑性樹脂成分とエラストマー成分(ゴムの場合は未加硫物)とを2軸混練押出機等で溶融混練し、連続相(マトリックス相)を形成する熱可塑性樹脂中にエラストマー成分を分散相(ドメイン)として分散させることによる。エラストマー成分を加硫する場合には、混練下で加硫剤を添加してエラストマー成分を動的加硫させてもよい。また、熱可塑性樹脂又はエラストマー成分への各種配合剤(加硫剤を除く)は、上記混練中に添加してもよいが、混練の前に予め混合しておくことが好ましい。熱可塑性樹脂とエラストマー成分の混練に使用する混練機としては、特に限定はなく、スクリュー押出機、ニーダ、バンバリミキサー、2軸混練押出機等が使用できる。溶融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂が溶融する温度以上であればよい。また、混練時の剪断速度は1000~7500 sec<sup>-1</sup>であるのが好ましい。混練全体の時間は30秒から10分、また加硫剤を添加した場合には、添加後の加硫時間は15秒から5分であるのが好ましい。上記方法で作製された熱可塑性エラストマー組成物は、次に押し出し成形又はカレンダー成形によってシート状のフィルムに形成される。フィルム化の方法は、通常の熱可塑性樹脂又は熱可塑性エラストマーをフィルム化する方法に

よればよい。

このようにして得られるフィルムは、熱可塑性樹脂（A）のマトリックス中にエラストマー成分（B）が分散相（ドメイン）として分散した構造をとる。かかる状態の分散構造をとることにより、熱可塑の加工が可能となり、かつ空気透過防止層としてのフィルムに十分な柔軟性と連続相としての樹脂層の効果により十分な剛性を併せ付与することができると共に、エラストマー成分の多少によらず、成形に際し、熱可塑性樹脂と同等の成形加工性を得ることができるため、通常の樹脂用成形機、即ち押し出し成形、又はカレンダー成形によって、フィルム化することが可能となる。

熱可塑性樹脂とエラストマーとをブレンドする場合の特定の熱可塑性樹脂（A）とエラストマー成分（B）との組成比は、特に限定はなく、フィルムの厚さ、耐空気透過性、柔軟性のバランスで適宜決めればよいが、好ましい範囲は重量比（A）／（B）で10／90～90／10、更に好ましくは15／85～90／10である。

本発明に用いる接着剤組成物には、前記した必須成分に加えて、酸化亜鉛、老化防止剤、着色剤などの従来の接着剤組成物に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる添加剤は一般的な方法で使用することができる。これらの添加剤の配合量は本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

### 実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 実施例 1～4 及び比較例 1～6

表 I に示す配合の接着剤組成物を、スクリュー径 40 mm φ の 1 軸

混練押出機にて混合し、防着液を通した後、カッターにてペレット状に切断した。一方、表Ⅱに示す配合の熱可塑性エラストマー組成物を2軸混練押出機にて混練後、水中にて冷却し、カッターにてペレット状に切断した。これらを、それぞれ、50mmφ、75mmφの押出機を用いて押し出し、円筒スタッキングダイを用いてそれぞれ厚さ50μmと150μmの円筒状に押し出した。得られたテストフィルムを用いて、表Ⅰに示す試験をそれぞれ行った。

#### 評価試験法

##### 1) タック試験

表Ⅰに示す配合の接着剤組成物と、表Ⅱに示す熱可塑性エラストマーシートとをそれぞれ50mmφ、75mmφの押出機を用いて押し出し、円筒スタッキングダイを用いてそれぞれ厚さ50μmと150μmの円筒状に押し出した。これを幅1cmの帯状に切断し、タックテスターのリング部に取り付け、自着タックの場合は10cm四方に切った同じシートに、カーカス層に対するタックの場合は未加硫のカーカス部材に垂直に押し付け、それを引き剥がす際の力を測定した。測定には（株）東洋精機製作所製PICMAタックテスターを用いて下記条件で測定した。結果は表Ⅰに示す。

測定条件：上部試料寸法	：12.7mm×152mm
圧着荷重	：4.90N
剥離速度	：120mm/min.
圧着時間	：0秒
温度	：20°C
相対湿度	：65%

##### 2) 円筒成型作業性試験

表Ⅰに示す接着剤組成物と表Ⅱに示す熱可塑性エラストマー組成物とを、図1に示すインフレーション成型装置にて接着層を外側

とする2層のチューブ状に押し出し、直径355mmにブロー成型後ピンチロールで折りたたみ、そのまま巻取って、以下の基準で評価した。結果は表Iに示す。

◎：押出性や巻取り性に問題がないもの

○：押出性は問題なく、フィルムがややピンチロールに貼りつく傾向にあるが、大きな問題とはならないもの

△：押出性は問題ないが、フィルムがピンチロールに貼りついで巻取りが困難だったもの

×：押出がうまくいかなかったもの

### 3) タイヤ成型性試験

図1のインフレーション成型装置によって作成した直径355mmの熱可塑性エラストマー／接着剤フィルムを、幅360mmに切断した後、タイヤ成型ドラムに挿入し、カーカスを巻き付けビードを打ち込んでターンナップし、次いでサイド、ベルト、キャップを貼り付けてグリーンタイヤを成型した。成型後円筒フィルムとカーカスの密着具合を以下の基準で目視で観察した。結果は表Iに示す。

◎：カーカスゴムにぴったり追従し、浮きや剥がれが見られないもの

○：若干の浮きは見られるが、カーカスからの剥がれが見られないもの

△：一部カーカスから剥がれて浮いており、ハンドステッチャーによる修正が必要だったもの

×：カーカスからほぼ全周にわたって剥がれ落ち、加硫工程に持ち込めなかったもの

### 4) 接着試験

表Iの各接着剤と共に押出成型した熱可塑性エラストマーフィルムを、表IIIに示す2mmの未加硫ゴムシートに貼り合わせて16

0 °C × 20 分で加硫し、幅 25 mm、長さ 100 mm の短冊状に切断した後、熱可塑性エラストマーフィルムの中央部に幅方向にカット傷を入れたサンプルを作製した。これを上島製作所製デマッチャクラック試験機にて、チャック間 60 mm でストローク 10 mm の連続的な引張りひずみを 50 万回繰り返し与えた後、カット傷からのフィルムの剥がれを目視で観察し、以下の基準で評価した。結果は表 I に示す。

◎：フィルムの剥がれが全く見られなかったもの

○：カット傷から微小な剥がれが見られるものの、ゴムまたは接着剤の材料破壊であるもの

×：カット傷から大きな剥がれが生じ、界面剥離となっているもの

表 I 接着剤組成物配合

配合(重量部)	比較例 比較例 比較例 比較例 比較例 実施例 実施例 実施例 実施例 実施例									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
E-GMA-VA (ホントファースト7B、住友化学)*1	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エポキシ化SBS (エポクリントA1020、ダーカイセル化学工業)*2	—	50	10	50	50	50	80	50	50	50
SBS (カワラレンA、旭化成工業)*3	40	50	90	50	50	50	20	50	50	50
ロジンエステル (ヘンゼルAD、荒川化学)*4	70	70	—	—	—	—	—	—	—	—
テルハーン樹脂 (YSレジンD-105、ヤスハラケミカル)*5	—	—	70	—	70	70	70	70	70	40
芳香族変性テルハーン樹脂 (YSレジンD-105、ヤスハラケミカル)*6	—	—	—	70	—	—	—	—	—	30
酸化亜鉛 (亜鉛華#3、正岡化学)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ステアリン酸 (ヒーステアリン酸、花王)	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1
有機過酸化物 (ハーカトウクス14、化薬アクリヤ)*7	—	—	—	—	—	2.5	0.1	1	1	1
試験結果										
自着力(N)	2.3	2.6	3.7	6.3	5.3	3.4	3.5	3.0	3.4	4.8
円筒成型作業性	○	○	○	△	△	×	◎	◎	○	○
対カーボンブラック(N)	3.8	4.0	7.7	4.6	8.0	—	7.4	5.9	7.4	10.1
タイヤ成型可否	×	×	○	△	◎	—	○	○	○	○
接着試験	○	○	×	○	○	—	○	○	○	○

\*1: 成型不可

表 I 脚注

- \* 1 : 従来の接着剤（主成分：エポキシ変性エチレン-酢酸ビニル共重合体）
- \* 2 : エポキシ変性スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体
- \* 3 : スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体
- \* 4 : 接着性付与樹脂
- \* 5 : 接着性付与樹脂
- \* 6 : 接着性付与樹脂

表II 热可塑性エラストマー配合

原料名	商品名	メーカー	配合量(重量部)
Br-IPMS	EXXPRO 89-4	エクソンモービルケミカル	100
PA 6/66	ウベナイロン 5033B	宇部興産	30
PA 11	リルサン BESN 0 TL	アトフィナジャパン	40
酸化亜鉛	亜鉛華 #3	正同化学	0.2
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	0.5
ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸亜鉛	正同化学	0.3
可塑剤	BM-4	大八化学工業	10
老化防止剤	Irganox 1098	チバ・スペシャリティケミカルズ	0.5

表III ゴム配合

原料名	商品名	メーカー	配合量(重量部)
NR	RSS # 3	—	60
SBR	Nipol 1502	日本ゼオソン	40
カーボン	シースト300	東海カーボン	60
酸化亜鉛	亜鉛華 # 3	正同化学	5
ステアリン酸	ビーズステアリン酸	花王	1
老化防止剤	ノクラックRD	大内新興化学	1
アロマオイル	エキストラクト4号 S	昭和シェル石油	10
硫黄	油処理硫黄	輕井沢精錬所	3
加硫促進剤	ノクセラーザCZ	大内新興化学	1

表Ⅰにおいて、比較例1は接着剤のポリマーにE-GMA-VA、タッキファイナーにロジンエステルを使用した場合の例で、対カーカスタックが不十分でタイヤが成型できなかった。比較例2は接着剤のポリマーにSBS系、タッキファイナーにロジンエステル系を使用した場合の例で、対カーカスタックが不十分で成型できなかった。比較例3はエポキシ変性スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(ESBS)の量が規定未満の場合の例で剥離試験が不良であった。比較例4はタッキファイナーに芳香族変成テルペン樹脂のみを使用した場合の例で、自着タックが有りすぎ、成型作業が困難であった。比較例5は内部離型剤の例であるステアリン酸を配合しない場合の例で、自着タックが有りすぎて成型作業が困難であった。比較例6は架橋剤である有機過酸化物を過剰に配合した場合の例で、押出作業中に接着剤の焼けにより、多量のゲル粒が発生した。

これらに対して、実施例1及び3は架橋剤である有機過酸化物を所定量配合した場合の例で、押出作業中の接着剤の焼けもなく、自着タックと対カーカスタックのバランスに優れ、剥離試験結果も良好である。実施例2はエポキシ変性SBSの配合量を増加した場合の例で、接着性が向上している。実施例4はタッキファイナーをテルペン樹脂と芳香族変成テルペン樹脂のブレンドとした場合の例で、対カーカスタックが一層向上している。

### 産業上の利用可能性

本発明の空気透過防止層/接着剤層の積層体が、タイヤ製造の作業性に優れ、タイヤカーカスとの接着性に優れ、タイヤの軽量化に寄与することができ、空気入りタイヤとして使用するのに適している。

## 請 求 の 範 囲

1. (I) 熱可塑性樹脂の連続相に、ゴム組成物を分散相として分散させてなる熱可塑性エラストマー組成物から構成される空気透過防止層の片面に、(II)(i) オキシラン酸素濃度が 1 ~ 3 重量% になるようにエポキシ変性されたスチレンーブタジエン系ブロック共重合体を 50 重量部以上含む熱可塑性エラストマー合計 100 重量部、(ii) 重量平均分子量  $M_w$  が 1000 以下で、軟化点が 60 ~ 120 °C のテルペン樹脂 (A) 及び芳香族変性テルペン樹脂 (B) を、(A) : (B) = 100 : 0 ~ 50 : 50 (重量比) の割合で合計 30 ~ 200 重量部、(iii) 内部離型剤 0.1 ~ 3 重量部並びに(iv) 1 分半減期温度が 160 °C 以上である有機過酸化物 0.1 ~ 2 重量部を含み、自着タックが 5 N 未満で、未加硫ジエン系ゴムに対するタックが 5 N 以上である接着剤組成物から構成される、厚さ 100  $\mu$ m 以下の接着剤層を配置した空気透過防止層／接着剤層の積層体。

2. 熱可塑性樹脂を連続相とし、ゴム組成物を分散相とした前記熱可塑性エラストマー組成物の前記空気透過防止層を内側、前記接着剤組成物を外側にして円筒状に一体成型したものである請求項 1 に記載の空気透過防止層／接着剤層の積層体。

3. 前記熱可塑性樹脂がポリアミドである請求項 1 又は 2 に記載の積層体。

4. 前記ゴム組成物がイソブチレンとパラメチルスチレンとの共重合体の一部をハロゲン化したゴムである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の積層体。

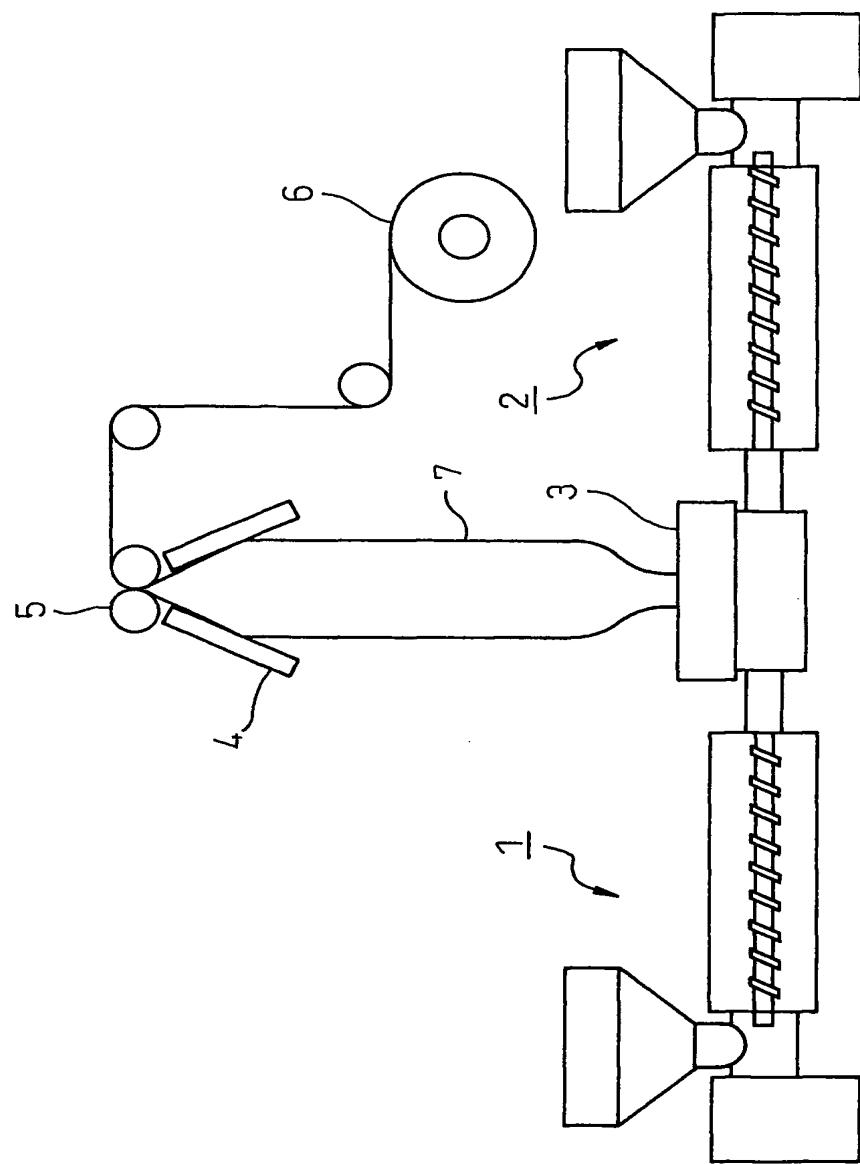
5. 前記テルペン樹脂がジペンテン樹脂である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の積層体。

6. 前記芳香族変性 テルペン樹脂が請求項 5 に記載のテルペン樹脂に芳香族ビニルモノマーを共重合させたものである請求項 5 に記載の積層体。

7. 前記有機過酸化物がジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン-3 である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の積層体。

8. 請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の積層体を用いた空気入りタイヤ。

Fig. 1



## 符号の説明

- 1 … 熱可塑性エラストマー押出機
- 2 … 接着剤押出機
- 3 … ダイ
- 4 … 案内板
- 5 … ピンチロール
- 6 … 巻取機
- 7 … チューブ状フィルム

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B25/04, B60C5/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, B60C5/14, C09J1/00-5/10, 9/00-201/10Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPIL

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-240108 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Par. Nos. [0007], [0010], [0013], [0018], [0025]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 8-208899 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 August, 1996 (13.08.96), Par. No. [0002]; examples (Family: none)	1-5, 7, 8
Y	JP 2001-207052 A (Yasuhara Chemical Kabushiki Kaisha), 31 July, 2001 (31.07.01), Par. Nos. [0007] to [0009] (Family: none)	6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 December, 2004 (14.12.04)Date of mailing of the international search report  
11 January, 2005 (11.01.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013400

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-3422 A (Yasuhara Chemical Kabushiki Kaisha), 07 January, 1997 (07.01.97), Examples (Family: none)	6
Y	JP 11-80690 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Examples (Family: none)	6
A	JP 11-123907 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text & WO 99/16823 A & EP 943656 A & US 6397913 B1	1-8

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B32B25/04  
B60C5/14

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' B32B1/00-35/00  
B60C5/14  
C09J1/00-5/10, 9/00-201/10

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-240108 A (横浜ゴム株式会社) 1999.09.07, 【0007】 , 【0010】 , 【0013】 , 【0018】 , 【0025】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 8-208899 A (住友化学工業株式会社) 1996.08.13, 【0002】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

14.12.2004

## 国際調査報告の発送日

11.1.2005

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

平井 裕彰

4S 3340

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 2001-207052 A (ヤスハラケミカル株式会社) 2001. 07. 31, 【0007】～【0009】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 9-3422 A (ヤスハラケミカル株式会社) 1997. 01. 07, 実施例 (ファミリーなし)	6
Y	JP 11-80690 A (王子製紙株式会社) 1999. 03. 26, 実施例 (ファミリーなし)	6
A	JP 11-123907 A (横浜ゴム株式会社) 1999. 05. 11, 全文 & WO 99/16823 A & EP 943656 A & US 6397913 B 1	1-8